

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-324868

(43)Date of publication of application : 13.11.1992

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

---

(21)Application number : 03-121833

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 25.04.1991

(72)Inventor : MASUDA KAZUSHI  
HASEGAWA YUKINOBU  
KAMATA HIROSHI  
SHIMOMURA HIROYOSHI  
SERIZAWA HIROSHI  
TANAKA KAZUNORI  
MARUYAMA MASATOSHI

---

(54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic image developing toner which has excellent resolution, less fog and scatter stable electrification and better cleaning property and environmental resistance.

CONSTITUTION: Electrostatic image developing toner which contains aggregates of 40-98 pts.wt. polymer grains and 60-2 pts.wt. coloring agent grains comprises the polymer grains with  $\zeta$ P5 being -2 to -60mV at pH5,  $\zeta$ P9 as  $\zeta$  potential being -20 to -100mV at pH9,  $\zeta$ P5 larger than  $\zeta$ P9, and  $\zeta$ C5 as  $\zeta$  potential being -100 to 100mV at pH5 of coloring agent.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-324868

(43) 公開日 平成4年(1992)11月13日

(51) IntCl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/09		7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 8 4 3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-121633	(71) 出願人	000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月25日	(72) 発明者	耕田 一志 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-16-15
		(72) 発明者	長谷川 幸雄 神奈川県平塚市鶴674-2
		(72) 発明者	鎌田 豊 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-16-15
		(72) 発明者	霜村 浩義 神奈川県平塚市山下713-1
		(72) 発明者	河沢 洋 神奈川県藤沢市大庭5194

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】本発明の目的は、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帯電性の安定、クリーニング性、耐環境性を向上させた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】本発明の静電荷像現像用トナーは、40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における電位 ( $\zeta P_5$ ) が-2～-60mV、pH9における電位 ( $\zeta P_9$ ) が-20～-100mVで、且つ $\zeta P_5$ が $\zeta P_9$ より大であり、上記着色剤のpH5における電位 ( $\zeta C_5$ ) が-100～100mVであることを特徴とするものである。

(2)

特開平4-324868

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における電位（ $\zeta P_0$ ）が-2～-60mV、pH9における電位（ $\zeta P_9$ ）が-20～-100mVで、且つ $P_0$ が $P_9$ より大であり、上記着色剤粒子のpH5における電位（ $\zeta C_0$ ）が-100～-100mVであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、一般に広く用いられているトナーは、懸濁重合法により得られるスチレン/アクリレート系共重合体粉末にカーボンブラックのような着色剤、帯電制御剤及び/または磁性体を適宜ドライブレンドした後、坪出し機等によって溶融凝集し、次いで粉碎、分級することによって製造されてきた。（特開昭51-23354号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような溶融凝集粉砕法によって得られるトナーは、トナーの粒径の制御等に限界があり、小粒子のトナーを歩留りよく製造することが困難であるばかりか、分散が不均一で帯電量分布がブロードになるなどして、現像剤として使用した場合、解像度が低く、しかも、カブリ、飛散等が発生するという欠点を避けることができないという課題があった。

【0004】 従って、本発明の目的は、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帯電性の安定、クリーニング性、耐環境性を向上させた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、解像度が高く、しかも、カブリ、飛散等が発生しない凝集タイプのトナーについて種々検討した結果、重合体粒子の電位を特定の特定のpH値において制限することによって顔料の分散性、分布性が均一化して帯電量を安定させ、カブリ、飛散等のない高解像度のトナーが得られることを知見した。

【0006】 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、「クレーム」を提供するものである。以下、本発明の静電荷像現像用トナーについて詳述する。本発明のトナーは、従来公知のものと同様に40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との凝集物を含有するものである。

【0007】 上記重合体粒子は、一般に乳化重合法、懸

2

濁重合法、沈澱重合法、界面重合法、合成樹脂片の機械粉砕法、 $\zeta$ 電位等を利用した会合法、コアセルバート法等によって製造されるが、乳化重合法、懸濁重合法、 $\zeta$ 電位等を利用した会合法が好ましい。本発明の好ましい態様として例えば、40～98重量部の重合体粒子と60～2重量部の着色剤粒子との会合法を凝集してなる静電荷像現像用トナーにおいて、上記重合体粒子は、pH5における電位（ $\zeta P_0$ ）が-2～-60mV、pH9における電位（ $\zeta P_9$ ）が-20～-100mVで、且つ $P_0$ が $P_9$ より大であり、上記着色剤のpH5における電位（ $\zeta C_0$ ）が-100～-100mVである静電荷像現像用トナーを挙げることができる。

10

【0008】 上記会合法の体積平均粒径は好ましくは0.6～2.0 $\mu$ 、個数平均粒径は好ましくは0.6～1.5 $\mu$ である。また、会合法を凝集するに際し、離型剤を混合するのも好ましく、該離型剤は予め体積平均粒径を0.6～2.0 $\mu$ に分散した液を混合するのが好ましい。また着色剤は例えば、カーボンブラックの場合0.02～0.8 $\mu$ に分散した液として混合するのが好ましい。

20

【0009】 本発明に用いられる重合体粒子は、 $\zeta$ 電位を利用した会合法によって製造するものである。ここで $\zeta$ 電位とは、固相と液相とが相対運動する場合、固相に密着して動く固相の最外面、即ち、滑り面における電位と溶液内部の電位との差のことであり、本発明では、重合体粒子の面と液体とが接触したときに発生する界面電気二重層に起因する電位である。この $\zeta$ 電位は、界面電荷現象を支配する物性値であり、界面における電荷量の目安となって、電気化学的物性として極めて重要な因子である。

30

【0010】 本発明に用いられる重合体粒子は、pH5における電位（ $\zeta P_0$ ）が-60～-2mVであり、-55～-5mVが好ましく、-50～-10mVがより好ましく、また、pH9における電位（ $\zeta P_9$ ）が-100～-20mVであり、-90～-25mVが好ましく、-50～-30mVがより好ましい。しかも $P_0$ が $P_9$ より大きい熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が好ましく、熱可塑性樹脂がより好ましい。 $\zeta P_0$ が-2mVを超え、 $\zeta P_9$ が-20mVを超えるとトナーの帯電量の安定性、分布等が不安定になって、カブリ、飛散等が悪くなる虞があり、また、 $\zeta P_0$ が-60mV未満で且つ $P_0$ が-100mV未満になると、好ましいトナーを製造することができず、仮に製造されたとしても解像度、飛散等が悪くなり、また、環境性も悪くなる虞がある。

【0011】 また、本発明に用いられる着色剤は、pH5における電位（ $\zeta C_0$ ）が-100～-100mVであり、-2～-90mVが好ましく、-8～-85mVがより好ましい。 $\zeta C_0$ が上記範囲を逸脱すると、好ましいトナーを製造することができず、仮に製造された

50

(3)

特開平4-324868

3

しても溶解度、飛散等が悪くなり、また、染着性も悪くなる虞がある。

【0012】また、上記凝集物は、重合体粒子と着色剤とが凝集しておればその凝集形態は特に制限されるものではない。このような凝集物の生成には、一般にも電位、コアセルベート、界面重合等の会合法、界面を熱融合させた後に粉砕する方法等を用いることができ、中でも会合法が好ましく用いられる。また、上記重合体粒子の平均粒径は、0.01~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.01~8 $\mu\text{m}$ がより好ましく、0.01~5 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、特に、0.01~3 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、上記着色剤の平均粒径は、0.001~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.002~8 $\mu\text{m}$ がより好ましく、0.002~5 $\mu\text{m}$ が更に好ましく、特に、0.002~3 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0013】また、本発明のトナーは、上記範囲の粒径を有する着色された粒子と、上記範囲の粒径を有する着色されていない樹脂の粒子とが凝集して粒径1.0~2.0 $\mu\text{m}$ の凝集物になったものが好ましい。而して、上記重合体粒子を形成するのに好ましい重合体としては、例えば、ステレン類、アルキル（メタ）アクリレート及び酸性極性基または塩基性極性基を有するモノマー（以下「極性基を有するモノマー」という）の共重合体を挙げることができる。このような共重合体は、ステレン類とアルキル（メタ）アクリレートとの合計を100重量部とすれば、このうちステレン類は95~20重量部が好ましく、90~30重量部がより好ましい。また、アルキル（メタ）アクリレートは5~80重量部が好ましく、10~70重量部がより好ましい。また、極性基を有するモノマーは、ステレン類とアルキル（メタ）アクリレートとの合計を100重量部に対して0.05~30重量部添加することが好ましく、1~20重量部添加することがより好ましい。また、上記共重合体には、必要に応じて上記各モノマー以外に本発明のトナーの特性を損なわない限り、上記各モノマーと共重合するモノマーを適宜添加することができる。

【0014】また、上記ステレン類としては、例えば、ステレン、*n*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-クロルメチルスチレン等を挙げることができる。

【0015】また、上記アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、ア

4

クリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル等を挙げることができる。中でも、炭素原子数が1~12のものが好ましく、3~8のものがより好ましく、特に、炭素原子数が4の脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが好ましく用いられる。

【0016】上記酸性極性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。上記カルボキシル基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、及びこれらのナトリウム、亜鉛等の金属塩類等を挙げることができる。

【0017】上記スルホン基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和化合物としては、例えば、スルホン化エチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、及びそのNa塩を挙げることができる。上記塩基性極性基を有するモノマーとしては、例えば、アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に、好ましくは炭素原子数2の（メタ）アクリル酸エステル、また、（メタ）アクリル酸アミドあるいは隨意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノまたはジ置換された（メタ）アクリル酸アミド、また、Nを薬員として有する複素環基で置換されたビニール化合物及びN、N-ジアリール-アルキルアミンあるいはその4級アンモニウム塩を挙げることができる。中でも、アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが塩基性を有するモノマーとして好ましく用いられる。

【0018】上記アミン基あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、これらの4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0019】上記（メタ）アクリル酸アミドあるいは随

(4)

特開平4-324868

5

窓N上で炭素原子数1～18のアルキル基でモノまたはジ置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、例えば、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0020】上記Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。上記N、N-ジアリル-アルキルアミンとしては、例えば、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0021】また、上記極性を有する重合体は、ガラス転移点が-90～100℃であることが好ましく、-30～80℃がより好ましく、-10～70℃が更に好ましい。ガラス転移点が100℃を超えると低温定着性が悪くなる傾向があって好ましくなく、-90℃未満になるとトナーの粉体流動性が低下する傾向にあって好ましくない。

【0022】更に、極性基を有する重合体としては、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。ポリエステル樹脂としては、例えば、エーテル化ビスフェノールAあるいはグリコール類などの多価アルコールとテレフタル酸、フマル酸、マレイン酸などの二塩基酸との共縮合重合体、あるいはトリメリット酸、ピロメリット酸などを含まれた三次元以上の共重合体を挙げることができる。それらの分子量は20000～200000程度が好ましい。また、エポキシ樹脂としては、例えば、エポキソヒドロリンとビスフェノールAまたは多価アルコールと反応して得られる樹脂あるいはその変成物を挙げることができ、その軟化点は90～200℃が好ましい。

【0023】また、上記重合体の重合度は、特に制限されるものではないが、一般に数平均重合度で2000～400000が好ましく、5000～200000がより好ましく、更に8000～100000が好ましい。また、重量平均重合度では、3000～800000が好ましく、10000～400000がより好ましい。

【0024】また、上記重合体粒子の粒子としての安定性を考慮すると、極性基は、酸価が2～50、アミン価が1～15であることが好ましい。一方、上記着色剤は、静電荷像現像剤に添加して静電荷像現像剤として必要な色彩を付与することができる着色性を有するもので、マグネタイトのような磁性体やニグロシン染料のような帯電制御剤のように磁性または帯電制御剤のような着色剤以外の機能を与えるものであればよい。

6

【0025】上記着色剤としては、無機顔料、有機顔料及び有機染料を挙げることができ、無機顔料または有機顔料が好ましく用いられ、また、一種若しくは二種以上の顔料及び/または一種若しくは二種以上の染料を組み合わせて用いることもできる。上記無機顔料としては、金属粉系顔料、金属酸化物系顔料、カーボン系顔料、硫化物系顔料、クロム酸塩系顔料、フェロシアン化塩系顔料を挙げることができる。

【0026】上記金属粉系顔料としては、例えば、亜鉛粉、鉄粉、銅粉等を挙げることができる。上記金属酸化物系顔料としては、例えば、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、酸化クロム、ウルトラマリン、コバルトブルー、セルリアンブルー、ミラネルバイオレット、四酸化三鉛等を挙げることができる。

【0027】上記カーボン系顔料としては、例えば、カーボンブラック、サーモミックカーボン、ファーネスブラック等を挙げることができる。上記硫化物系顔料としては、例えば、硫化亜鉛、カドミウムレッド、セレンレッド、硫化水銀、カドミウムイエロー等を挙げることができる。上記クロム酸塩系顔料としては、例えば、モリブデンレッド、バリウムイエロー、ストロンチウムイエロー、クロムイエロー等を挙げることができる。フェロシアン化合物系顔料としては、例えば、ミロリブルー等を挙げることができる。

【0028】また、上記有機顔料としては、アゾ系顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料系顔料、フタロシアニン系顔料、並びにキナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料等を挙げることができる。上記アゾ系顔料としては、例えば、ベンジンイエロー、ベンジンオレンジ、パーマネントレッド4R、ピラゾロンレッド、リゾールレッド、プリリアントスカーレットG、ボンマルーンライト等を挙げることができる。

【0029】上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料としては、例えば、オレンジII、アシットオレンジR、エオキシン、キノリンイエロー、タートラジンイエロー、アシッドグリーン、ビーコックブルー、アルカリブルー等の染料を沈着剤で沈着させたもの、あるいはローグミン、マゼンタ、マカライトグリーン、メチルバイオレット、ピクトリアブルー等の染料をタンニン酸、吐瀉石、PTA、PMA、PTMAなどで沈着させたもの等を挙げることができる。

【0030】上記媒染染料系顔料としては、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類、アリザリンマーダレーキ等を挙げることができる。上記フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニン等を挙げることができる。上記キナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナクドリンレッド、キナクドリンバイオレット、カルバゾールジオキサンバイオレット等を挙げること

(5)

特開平4-324868

7

とができる。

【0031】また、その他の上記有機顔料としては、例えば、有機蛍光顔料、アニリンブラック、ニグロシン染料、アニリン染料等がある。また、本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤、磁性体、流動化剤、解型剤を配合することができる。上記帯電制御剤としては、プラス用としてニグロシン系の電子供与性染料、その他、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、4級アンモニウム塩、アルキルアミド、キレート、顔料、フッ素処理活性剤等を挙げることができ、また、マイナスイオンとして電子受容性の有機塩体、その他、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン等を挙げることができる。

【0032】また、上記流動化剤としては、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができる。このような流動化剤は、トナー100重量部に対して0.01~5重量部添加することが好ましく、0.1~1重量部がより好ましい。また、上記解型剤としては、例えば、ステアリン酸のCd、Ba、Ni、Co、Si、Cu、Mg、Ca塩、オレイン酸のZn、Mn、Fe、Co、Cu、Pb、Mg塩、パルミチン酸のZn、Co、Cu、Mg、Si、Ca塩、リノール酸のZn、Co、Cu塩、リシノール酸のZn、Cd塩、カプリル酸のPb塩、カブロン酸のPb塩等の高級脂肪酸の金属塩や天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル類またはその部分酸化物類、アルキレンビス脂肪酸アミド類等があり、これらの化合物の一種または二種以上を適宜組み合わせたものが用いられる。

【0033】

【実施例】以下、本発明のトナーについて具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何等制限されるものではないことはいふまでもない。本実施例では、まず下記(A1)~(A8)に示す要領で重合体粒子を作製し、また、下記(B1)~(B4)に示す要領で着色剤を作製した。

【0034】(A1)の重合体粒子の作製方法

ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)0.5重量部、アルカン界面活性剤ネオゲンR)1.0重量部及び過硫酸アンモニウム0.5重量部を溶解した水溶液に、ステレンモノマー(S1)7.5重量部、アクリル酸ブチルモノマー(BA)2.0重量部、アクリル酸(AA)を加えた後、これらを80℃で8時間攪拌して乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得た。この重合体粒子は、平均粒径が0.1μmで、 $\zeta P_1$ が-2.0mV、 $\zeta P_2$ が-8.2mVであった。

【0035】(A2)~(A5)の重合体粒子の作製方法

下記表1に示す各モノマーを(A1)と同様に乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得、この重合体粒子

8

の物性を表1にそれぞれ示した。

(A6)の重合体粒子の作製方法

ビスフェノールAに2モルのエチレンオキシドが付加したアルコール47モルとフマル酸53モルの縮合ポリエステル(Mw=6000、酸価=35)を約20μmに粉砕し、これ100重量部を、ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)2.0重量部、アルカン界面活性剤ネオゲンR)0.5重量部を溶解した水溶液200重量部に分散させ、アンモニアを用いてpH12に調整した後、この分散液をオートクレーブを用いて150℃で2時間乳化重合させてエマルジョンの重合体粒子を得た。この重合体粒子は、平均粒径が0.25μmで、 $\zeta P_1$ が-3.1mV、 $\zeta P_2$ が-8.8mVであった。尚、エマルジョンのpHは9.5であった。

【0036】(A7)の重合体粒子の作製方法

(A1)で得られたエマルジョン200重量部に水200重量部を加え、ディスパーを用いて20℃で攪拌しながら硝酸によってpHを2.5に調整した。更に、この溶液を4時間攪拌して熟成させたところ、平均粒径0.8μmの重合体粒子が懸濁した溶液が得られた。この重合体粒子は、 $\zeta P_1$ が-3.5mV、 $\zeta P_2$ が-5.2mVであった。

【0037】(A8)の重合体粒子の作製方法

アニオン界面活性剤(ネオゲンR)0.1重量部、ノニオン界面活性剤(エマルゲン950)0.5重量部、ポリプロピレンワックス(三井化学工業(株):550P)5重量部を水100重量部に加えてディスパーでこれらを分散させ、更に、アンモニアを用いてpH12に調整し、この調整液をホモジナイザー(ゴーリン社製:15-M-8PA型)を用いて、180℃、100kg/cm<sup>2</sup>の条件で分散液を乳化させた。このとき、アンモニアを逐次添加して分散液をpH11に維持した。得られたエマルジョンの重合体粒子は、平均粒径が1.2μmで、 $\zeta P_1$ が-1.0mV、 $\zeta P_2$ が-3.3mVであった。

【0038】(B1)の着色剤の作製方法

アニオン界面活性剤(ネオゲンR)1.0重量部を水60重量部に溶解した水溶液に、カーボンブラック(リーガル330R)5重量部を加えた後、これらをディスパーを用いて室温で攪拌してカーボンブラックを分散させた。この分散液のカーボン粒子は、平均粒径が0.05μmで、 $\zeta C_1$ が-2.7mVであった。

【0039】(B2)の着色剤の作製方法

アニオン界面活性剤(デモールL)0.4重量部を水60重量部に溶解した水溶液に、カーボンブラック(リーガルL)8重量部を加えた後、(B1)と同様に、これらをディスパーを用いて室温で攪拌してカーボンブラックを分散させた。この分散液のカーボン粒子は、平均粒径が0.04μmで、 $\zeta C_1$ が-3.8mVであった。

【0040】(B3)の着色剤の作製方法

(6)

特開平4-324868

9

ノニオン界面活性剤（エマルゲン950）5重量部を水100重量部に溶解した水溶液に、マグネタイト（B1220）40重量部を加えた後、（B1）と同様に、これらをディスパーを用いて室温で攪拌してカーボンブラックを分散させた。この分散溶液のマグネタイト粒子は、平均粒径が0.3 $\mu$ mで、 $\zeta$ C $\eta$ が-26mVであった。

【0041】（B4）の着色剤の作製方法

ノニオン界面活性剤（エマルゲン950）0.3重量部及びアニオン界面活性剤（ネオゲンR）0.1重量部を水88重量部に溶解した水溶液に、帯電制御剤（ボントロンS34）2重量部を加えた後、（B1）と同様に、これらをディスパーを用いて室温で攪拌して帯電制御剤を分散させた。この分散溶液の帯電制御剤の平均粒径は、平均粒径が0.4 $\mu$ mで、 $\zeta$ C $\eta$ が-31mVであった。

【0042】以上のようにして作製された重合体粒子及び着色剤を用いて本発明品1～8を作製した。

本発明品1の作製及びその評価

（A1）で得られた重合体粒子の分散溶液200重量部、（B1）で得られた着色剤の分散溶液56重量部及び水250重量部をディスパーを用いて攪拌しながらpHを4.0とし、更に2時間攪拌してコールターカウンターで測定して体積平均粒径1.0 $\mu$ 、個数平均粒径0.7 $\mu$ の重合粒子が得られた。次いで60℃まで加熱し、これをアンモニアによってpH7.0に調整した。更に、この分散溶液を90℃まで加熱し、2時間この温度を保ったところ、体積平均粒径7.0 $\mu$ 、個数平均粒径5.8 $\mu$ の凝集物が得られた。この凝集物を冷却、分離、水洗した後、乾燥させて得られた粒子に疎水性シリカ（アエロジルR972）0.2%をヘンシェルミキサ

10

ーを用いて添加し、表2に示す試験用トナー（本発明品1）を得た。然る後、本発明品1を市販のフエライトキャリア（FL150）と5%のトナー溶液になるようにボールミルで1時間混合し、試験用現像剤1を得た。

【0043】上記試験用現像剤1の帯電量は、-20 $\mu$ C/gであり、これを市販の複写機（三田DC2085）を用いて現像試験をしたところ、カブリ、飛散が少なく、解像度に優れた画像が得られた。また、ランニング安定性にも優れていることが判った。これらの結果を表3に纏めて示した。

本発明品2～8の作製及びそれぞれの評価

本発明品2～8は、それぞれ表2に示す重合体粒子と着色剤を組み合わせて本発明品1の作製方法に準じて作製した。然る後、本発明品2～8をそれぞれ用いて試験用現像液2～8を作製し、本発明品1と同様に複写機を用いて現像試験を行ない、それぞれの結果及び評価を表3に示した。

【0044】下記表3に示す結果によれば、本発明品1～8は、いずれも複写機の種類を問わず、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性において帯電性の安定していることが判る。Z電位の測定は、PEN KEM社製ゼータ電位測定装置Model 501を用いて行った。

【0045】コロイド溶液は、目視による移動度の測定に適するようにして、1000倍から10000倍に希釈した。pH調整には、HCl、NaOHを用い、電導度をそろえるためにKClを用いた。印加電圧は、1～2000Vで行った。

【0046】

【表1】

(7)

特開平4-324868

11

12

製法	重合体組成	界面活性剤	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	$\zeta$ 電位	
				$\zeta\text{P}$	$\zeta\text{P}_0$
A1	St 75	ノニオン 0.5	0.1	-20	-82
	BA 20	アニオン 1.0			
	AA 5				
A2	St 70	ノニオン 0.5	0.12	-29	-65
	BA 27	アニオン 1.0			
	MAA 3				
A3	St 77	ノニオン 0.7	0.08	-35	-85
	BA 20	アニオン 1.5			
	AA 3				
A4	St 67	ノニオン 0.5	0.1	-20	-83
	AN 13	アニオン 1.0			
	2EHA 15				
	MAA 5				
A5	St 72	ノニオン 0.5	0.15	-30	-79
	BA 20	アニオン 0.5			
	IA 8				

【0047】

【表2】

試験用トナー	重合体粒子液		着色剤粒子液	
	製法	重量部	製法	重量部
本発明品1	A1	200	B1	56
本発明品2	A2	200	B1	56
本発明品3	A3	200	B2	58
本発明品4	A4	200	B2	58
本発明品5	A5	200	B3	145
本発明品6	A6	200	B2	58
本発明品7	A7	400	B1	56
			B4	100
本発明品8	A1	200	B1	56
	A8	106		

【0048】

【表3】

30

40



(8)

特開平4-324868

13

14

試験用 現像剤 H <sub>2</sub>	トナー 粒 径 ( $\mu$ m)	シリカ 添加量 (%)	評 価		初期評価		10K評価後		
			現像剤 作 型	評 価 標 準	帯電量 $\mu$ C/g	カブリ (%)	帯電量 $\mu$ C/g	カブリ (%)	飛散
1	7.0	9972 0.5	F150 4%	三田 DC2085	-20	0.14	-21	0.17	2
2	7.5	同上	同上	同上	-15	0.08	-17	0.09	2
3	6.2	0.7	同上	同上	-27	0.03	-26	0.02	1
4	5.8	0.8	同上	同上	-36	0.05	-36	0.09	1
5	7.2	0.5	同上	キヤ NP2702	-8.0	0.10	-7.2	0.21	2
6	7.0	同上	なし	東芝 804140	-23	0.25	-20	0.30	1
7	6.5	0.7	同上	同上	-18	0.26	-18	0.25	2
8	6.2	0.8	同上	同上	-29	0.03	-30	0.12	1

尚、飛散の評価は、1～5の5段階で評価し、数値が小さいほど良好であることを示す。

【0049】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、解像度に優れ、カブリ、飛散等が少なく、ライフ特性におい

て帯電性の安定、クリーニング性、耐環境性を向上させたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 一徳

富山県魚津市新金屋1-9-11

(72)発明者 丸山 正俊

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘13-6